

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11029724 A**

(43) Date of publication of application: **02.02.99**

(51) Int. Cl.
C09D 5/08
C09D 7/12
C23F 11/00

(21) Application number: **10036264**

(22) Date of filing: **18.02.98**

(30) Priority: **14.05.97 JP 09123813**

(71) Applicant: **NIPPON PAINT CO LTD**

(72) Inventor: **KANAI HIROSHI**
SHIMAKURA TOSHIAKI

**(54) RUST-PREVENTIVE COATING AGENT AND
RUST-PREVENTIVE TREATMENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inexpensive rust-preventive coating agent free of chromium having better anticorrosion than a chromium-containing rust-preventive agent and to provide a method of rust-preventive treatment using the same.

SOLUTION: A rust-preventive coating agent contains

0.2-50 g of a thiocarbonyl group-containing compound and 0.1-5 g of phosphate ion in 1 liter of a composition comprising an aqueous resin and water as major components. Further, the rust-preventive coating agent contains 10-500 g of water dispersible silica. A method of rust-preventive treatment is to coat zinc-coated or non-zinc-coated steel with the rust-preventive coating agent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-29724

(43)公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 D 5/08
7/12
C 2 3 F 11/00

識別記号

F I
C 0 9 D 5/08
7/12 Z
C 2 3 F 11/00 D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-36264
(22)出願日 平成10年(1998) 2月18日
(31)優先権主張番号 特願平9-123813
(32)優先日 平 9 (1997) 5月14日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000230054
日本ペイント株式会社
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(72)発明者 金井 洋
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内
(72)発明者 島倉 俊明
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 防錆コーティング剤および防錆処理方法

(57)【要約】

【課題】 クロム含有防錆剤以上の耐食性を有する安価でノンクロムの防錆コーティング剤、防錆処理方法を提供する。

【解決手段】 防錆コーティング剤は、水性樹脂および水を主成分とする組成物中に、0.2～50gのチオカルボニル基含有化合物および0.1～5gのリン酸イオンを含有する。また防錆コーティング剤はまた、更に水分散性シリカを10～500g含有する。更に、亜鉛被覆鋼または無被覆鋼に上記の防錆コーティング剤をコーティングする防錆処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性樹脂および水を主成分とする組成物 1 リットル中に、0.2～50g のチオカルボニル基含有化合物および 0.1～5g のリン酸イオンを含有することを特徴とする防錆コーティング剤。

【請求項 2】 10～500g の水分散性シリカを更に含有する請求項 1 記載の防錆コーティング剤。

【請求項 3】 亜鉛系被覆鋼または無被覆鋼に請求項 1 または 2 に記載の防錆コーティング剤をコーティングすることを特徴とする防錆処理方法。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 に記載の防錆コーティング剤でコーティングされていることを特徴とする防錆処理金属材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属材料、特に亜鉛メッキ鋼板用の表面処理組成物および表面処理方法に関するものであり、金属材料に十分な耐食性を付与する防錆剤を提供する。

【0002】

【従来の技術】亜鉛メッキ鋼板および合金化亜鉛メッキ鋼板は、海水等の塩分を含む雰囲気または高温多湿の雰囲気では、表面に白錆が発生し外観を著しく損ねたり、素地鉄面に対する防錆力が低下したりする。

【0003】白錆発生防止には、従来よりクロメート系の防錆処理剤が多用されており、例えば特開平 3-131370 号公報には、オレフィン- α, β -エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂ディスパーションに水分散性クロム化合物と水分散性シリカを含有させた樹脂系処理剤が開示されている。

【0004】しかしながら、上記のようなクロム含有樹脂系処理剤といえども、その耐食性は、必ずしも十分ではなく、塩水や高温多湿の雰囲気に長時間晒されると白錆が発生する。近年ではノンクロム防錆処理剤の要望が高まっている。

【0005】発明者らは、硫化物イオンが亜鉛と反応して安定な ZnS 皮膜を形成することを見つけ、すでに特開平 8-239776 号公報、特開平 8-67834 号公報に硫化物や硫黄を用いたノンクロム防錆処理剤を開示している。

【0006】しかしながら、硫化物の中には、特有な臭気を放つものがあり、取り扱いには必ずしも容易ではなかった。

【0007】また、イオウ原子を含み臭気性も毒性もないトリアジンチオール化合物を用いた防錆処理剤も提案されている。例えば、特開昭 53-31737 号公報の「水溶性防食塗料」には、ジチオール-S-トリアジン誘導体を添加した水溶性防食塗料が開示されている。

【0008】また、特開昭 61-223062 号公報の「金属との反応性エマルジョン」には、チオカルボニル基

含有化合物と、水に難溶又は不溶性有機化合物を混合して得られる金属との反応性エマルジョンが開示されている。

【0009】しかしながら、上記特開昭 53-31737 号公報に開示された水溶性防食塗料は、軟鋼、銅、真ちゅう、銅線などの防食を目的とするものであり、特に基材が銅や真ちゅうの場合により密着し易いように調整されている。従って、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分であった。

10 【0010】また、上記特開昭 61-223062 号公報に開示された反応性エマルジョンも、銅、ニッケル、錫、コバルト、アルミニウム等およびその合金と反応するエマルジョンであるため、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分であった。

【0011】本発明らは亜鉛系メッキ鋼板の防錆にも有効なトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を研究し、特願平 9-2557 号に記載したトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を開示した。しかし、トリアジンチオールは高価な化合物であり、より安価な防錆処理剤が望まれていた。

20 【0012】クロムを含有せず、トリアジンチオールも使用しない亜鉛または亜鉛合金の表面処理方法として、特開昭 54-71734 号公報と特開平 3-226584 号公報が挙げられる。特開昭 54-71734 号公報はミオ-イノシトールの 2～6 個の結合一酸エステル又はその塩類を 0.5～100g/l と、チタン弗化物及びジルコニウム弗化物の群より選ばれる 1 種又は 2 種以上を金属換算で 0.5～30g/l と、チオ尿素又はその誘導体 1～50g/l とを含有する水溶液で亜鉛又は亜鉛合金を表面処理する事を特徴とする亜鉛又は亜鉛合金の表面処理法である。この技術は亜鉛表面に保護層としての不動態皮膜を形成するためにチタン弗化物またはジルコニウム弗化物を必要としている。また特開平 3-226584 号公報は、 Ni^{2+} と Co^{2+} の 1 種又は 2 種を 0.02g/l 以上と、アンモニアと 1 級アミン基を有する化合物の 1 種または 2 種を有する pH 5～10 の水溶液である表面処理剤を開示している。これは塗装密着性および塗装後の耐食性をコバルトまたはニッケルの析出によって付与するために、 Ni^{2+} および/または Co^{2+} を必要としている。上記のように金属イオンを含有する処理剤は廃水処理時の負荷が大きくなる等の不都合があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の課題に鑑みたものであり、その目的は、クロム含有防錆剤以上の耐食性を有する安価なノンクロムの亜鉛または亜鉛合金メッキ鋼板に有効な防錆コーティング剤、防錆処理方法を提供することである。また、ノンクロムの防錆処理された耐食性に優れた防錆処理金属材料を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するために、本発明に係る防錆コーティング剤は、水性樹脂および水を主成分とする組成物1リットル中に、0.2～50gのチオカルボニル基含有化合物および0.1～5gのリン酸イオンを含有する。またもう一つの態様では本発明に係る防錆コーティング剤は、上記組成物に更に10～500gの水分散性シリカを含有する。

【0015】更に、本発明に係る防錆処理方法は、亜鉛被覆鋼または無被覆鋼に上記防錆コーティング剤をコーティングする処理方法である。

【0016】また、本発明に係る防錆処理金属材は、上記防錆コーティング剤でコーティングされている金属材である。

【0017】一般に防錆処理コーティング剤として有効であるためには、(1)腐食液の浸透を防止すること、(2)防錆膜の金属素地への密着性を有すること、(3)防錆イオン等による金属表面の不働態化を図ること、(4)防錆膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性を有すること等を満たす必要がある。これらのいずれかが不十分な場合には、防錆性を発揮することができない。従来の防錆剤のクロム化合物は、主に(3)の不働態化に優れていた。ここで、不働態化とは、金属または合金が、化学的あるいは電気化学的に活性状態となる環境中にあるにも拘らず、不活性を保持する状態になることをいう。

【0018】硫化物は、クロム酸と同様、金属表面に吸着し易く、また酸化能力にも優れているために、金属表面を不働態化させることができる。従って、硫化物の1つであるチオカルボニル基含有化合物は、亜鉛メッキの白錆防止効果を有する。

【0019】更に、チオカルボニル基含有化合物は、水性樹脂を含む防錆コーティング剤にリン酸イオンと共に添加されると、その防錆効果が著しく向上し、従来のクロム含有樹脂系防錆剤より優れた防錆コーティング剤が得られる。これは、チオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンとの相乗作用により防錆効果が発揮されるからであると推定される。すなわち、(1)チオカルボニル基含有化合物におけるチオール基のイオンは、防錆コーティング塗布時に活性な亜鉛表面のサイトに吸着されて、防錆効果を発揮すると推定される。本来硫黄原子は亜鉛と配位結合を形成しやすいが、チオカルボニル基

(式I)

【化1】

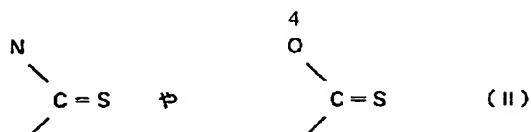


を有する化合物は、式(II)

【化2】

(3)

特開平11-29724



のように窒素原子や酸素原子を同時に有するものが好ましい。これらの化合物では窒素原子や酸素原子も亜鉛と配位結合を形成することができるため、特にこれらの原子を同時に有するチオカルボニル化合物では亜鉛表面にキレート結合を形成し易くなり、チオカルボニル化合物が亜鉛表面に強固に吸着することが可能である。不活性な亜鉛表面のサイト(例えば酸化物の表面)には、チオカルボニル基含有化合物は吸着されないが、このような不活性な面に対しては、リン酸イオンが作用して、リン酸亜鉛を形成し、活性な面を形成する。このように活性化された面にチオカルボニル基含有化合物が吸着するので、亜鉛の表面全体に防錆効果を発揮すると推定される。また、(2)チオカルボニル基含有化合物も、リン酸イオンも、樹脂皮膜の架橋促進剤として作用する。両者の相乗作用により、樹脂皮膜のマイクロポアを少なくして、水や塩素イオン等の有害イオンを効率よく遮断することができると推定される。

【0020】注目すべきことに、上記のチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンの共存による優れた防錆作用に加えて、これに水分散性シリカを添加すると更に防錆作用が促進されることが発見された。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明に係るチオカルボニル基含有化合物系防錆コーティング剤について詳述する。本発明においてチオカルボニル基含有化合物とは、チオカルボニル基

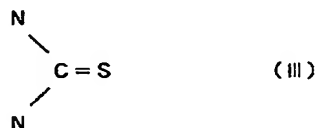
【化3】



を有する化合物をいうが、更に、水溶液中や酸またはアルカリの存在下の条件においてチオカルボニル基含有化合物を放出することのできる化合物をも含むことができる。

【0022】チオカルボニル基含有化合物の代表例としては、式(III)

【化4】



で表されるチオ尿素およびその誘導体等、例えばメチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、エチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、チオベンタール、チオカルバジド、チオカルバゾン類、チオシアヌル酸類、

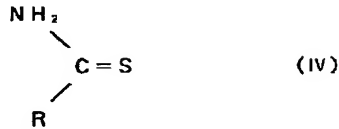
(4)

特開平 11-29724

5

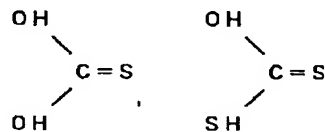
チオヒダントイン、2-チオウラミル、3-チオウラゾール等；式 (IV)

【化5】



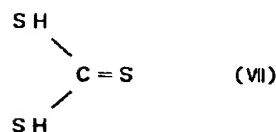
で表されるチオアミド化合物、例えばチオホルムアミド、チオアセトアミド、チオプロピオンアミド、チオベンズアミド、チオカルボスチリル、チオサッカリン等；式 (v)

【化6】



*

または



で表されるチオ炭酸類；その他式 (I) 構造を有する化合物、例えばチオクマゾン、チオクモチアゾン、チオニンプルーJ、チオピロン、チオピリン、チオベンゾフェノン等が例示できる。上記の中で直接水に溶解しないものは、アルカリ溶液中で一旦溶解させた後、防錆コーティング剤中に配合する。

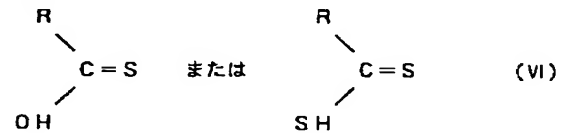
【0023】本発明に係る防錆コーティング剤に更に、水性樹脂および水を主成分とする全組成物1リットル中に10～500gの水分散性シリカを添加することにより耐食性が一層向上する。しかも耐食性に加えて乾燥性、耐擦傷性、塗膜密着性をも改良することができる。本発明において水分散性シリカとは、微細な粒径を有するため水中に分散させた場合に安定に水分散状態を保持でき半永久的に沈降が認められないような特性を有するシリカを総称して言うものである。上記水分散性シリカとしては、ナトリウム等の不純物が少なく、弱アルカリ系のものであれば、特に限定されない。例えば、「スノーテックスN」(日産化学工業社製)、「アデライトAT-20N」(旭電化工業社製)等の市販のシリカゲル、又は市販のアエロジル粉末シリカ粒子等を用いることができる。

【0024】本発明の防錆コーティング剤には水性樹脂が含まれる。本発明において水性樹脂とは、水溶性樹脂の他、本来水不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように不溶性樹脂が水中に微分散された状態のものを含めていう。このような水性樹脂として使用できる樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリ

6

*で表されるチオアルデヒド化合物、例えばチオホルムアルデヒド、チオアセトアルデヒド等；式 (VI)

【化7】



で表されるカルボチオ酸類、例えばチオ酢酸、チオ安息香酸、ジチオ酢酸等；式 (VII)

【化8】

ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、その他の加熱硬化型の樹脂等を例示でき、架橋可能な樹脂であることがより好ましい。特に好ましい樹脂はポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、および両者の混合樹脂系である。上記水性樹脂は2種以上を混合して使用してもよい。

【0025】本発明に係る防錆コーティング剤は、水性樹脂（水溶性樹脂、水分散性樹脂を含む）が固形分で1～80重量部、水99～20重量部、チオカルボニル基含有化合物を水性樹脂および水の合計量1リットル中に0.2～50g、好ましくは0.5～20g、リン酸イオンを0.1～5g/l含有し、pHが3～12の範囲に調整されている。好ましくは更に水分散性シリカを10～500g/l、好ましくは100～400g/l含有する。ここで、チオカルボニル含有化合物が0.2g/l未満の場合には、耐食性は不十分となり、一方50g/lを超えると、耐食性が飽和して不経済となるだけでなく、使用する水性樹脂によっては樹脂がゲル化して塗布不能となる。

【0026】また、リン酸イオンは、金属素地表面にリン酸塩層を形成させ、不動態化させると共に、水性樹脂由来の樹脂皮膜の架橋反応を促進させ、緻密な防錆膜を形成するため、防錆性が更に向上する。リン酸イオンの含有量が0.1g/l未満の場合には、防錆効果が十分に発揮されず、一方5g/lを超えるとかえって防錆性が低下したり、樹脂がゲル化したりして、防錆コーティング

50

剤の製品としての貯蔵安定性が悪くなる。上記水分散性シリカの含有量は、上記防錆コーティング剤1リットル中に、10～500gであることが好ましく、含有量が10g未満の場合には耐食性の向上効果が不充分であり、一方500gを超えると耐食性が飽和して不経済となる。

【0027】更に、本発明に係る防錆コーティング剤には、防錆添加剤が添加されていてもよい。防錆添加剤としては、水分散性シリカ等が挙げられる。

【0028】また、本発明に係る防錆コーティング剤は、更に他の成分が配合されていてもよい。例えば、顔料、界面活性剤等を挙げることができる。また、水性樹脂とシリカ粒子、顔料との親和性を向上させ、更に水性樹脂と亜鉛又は鉄のリン酸化物層との密着性を向上させるためにシランカップリング剤を配合してもよい。上記顔料としては、例えば酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)、アルミナ(Al_2O_3)、カオリン、カーボンブラック、酸化鉄(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)等の無機顔料や、有機顔料等の各種着色顔料等を用いることができる。

【0029】上記シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0030】本発明に係る防錆コーティング剤には、水性樹脂の造膜性を向上させ、より均一で平滑な塗膜を形成するために、溶剤を用いてもよい。溶剤としては、塗料に一般的に用いられるものであれば、特に限定されず、例えばアルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のもの等を挙げることができる。

【0031】本発明において、上記防錆コーティング剤を亜鉛被覆鋼または無被覆鋼用防錆コーティング剤として使用して亜鉛被覆鋼または無被覆鋼の防錆処理を行うことができる。上記防錆処理は、上記本発明の防錆コーティング剤を被塗物に塗布し、塗布後に被塗物を熱風で加熱し乾燥させる方法であってもよく、予め被塗物を加熱し、その後上記本発明の防錆コーティング剤を熱時塗布し、余熱を利用して乾燥させる方法であってもよい。

【0032】上記加熱の温度は、上記いずれの方法であっても、50～250℃である。50℃未満であると水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られないので、防錆力が不足する。一方250℃を超えると、水性樹脂の熱分解等が生じるので、SST性、耐水性が低下し、また外観も黄変するので、上記範囲に限定される。好ましくは70～100℃である。塗布後に被塗物を熱風で加熱し、乾燥させる場合の乾燥時間は、1秒～5分が好ま

しい。

【0033】上記防錆処理において、上記本発明の防錆コーティング剤の塗装膜厚は、乾燥膜厚が0.1μm以上であることが好ましい。0.1μm未満であると、防錆力が不足する。一方乾燥膜厚が厚すぎると、塗装下地処理としては不経済であり、塗装にも不都合であるので、より好ましくは0.1～20μmである。更に好ましくは0.1～10μmである。しかし、水性防錆塗料として使用する場合には、膜厚は0.1μm以上であればよい。

【0034】上記防錆処理において、上記本発明の防錆コーティング剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬等によって塗布することができる。

【0035】本発明の防錆コーティング剤によってコーティングされる材としては、上述したように亜鉛被覆鋼または無被覆鋼である。

【0036】また、本発明の防錆コーティング剤は、上記のように塗装下地処理剤及び水性防錆塗料として使用できると共に、いわゆる一次防錆剤としても適用し得る。更に、コイルコーティングの分野での亜鉛系メッキ鋼板の潤滑膜の下地処理や塗装下地処理に利用できるだけでなく、本防錆剤にワックスを添加することにより潤滑鋼板用の潤滑防錆剤としても利用できる。

【0037】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0038】なお、以下の実施例において耐食性の評価は次の方法により行った。

〔評価方法〕

(A) 防錆性

a) 供試体の作製

本発明の防錆コーティング剤(固形分20重量%)を市販の電気亜鉛メッキ鋼板E G-MO材に実施例11と同様にパーコート#3で乾燥膜厚が1μmとなるように塗布した後、PMT150℃となるように乾燥させた。

【0039】b) 耐SST性試験

5%の食塩水を35℃で被塗物の塗装面に噴霧し、48時間後(熔融亜鉛メッキ板を用いた実施例1～10および比較例1～5)または240時間後(電気亜鉛メッキ板を用いた実施例11～33および比較例5～8)の白錆の程度を10点満点で評価した。電気亜鉛メッキ板の場合は平面部とエリクセン7mm押出加工部の両方について評価を行った。また評価基準は下記のものとした。

10点: 異常なし

9点: 10点と8点の間

8点: 僅かに白錆発生

7～6点: 8点と5点の間

5点: 面積の半分に白錆発生

4～2点: 5点と1点の間

1点: 全面に白錆発生

【0040】c) 耐湿性(耐温水試験)

40℃恒温水中に20日間浸漬後、白錆の発生の程度を10点満点で評価した。評価基準は下記のものとした。

10点：異常なし

9点：10点と8点の間

8点：僅かに塗膜に膨れ発生

7～6点：8点と5点の間

5点：面積の半分に膨れ発生

4～2点：5点と1点の間

1点：全面に膨れ発生

【0041】(B) 上塗密着性

a) 供試体の作製

本発明の防錆コーティング剤(固形分20重量%)を市販の電気亜鉛メッキ鋼板EG-MO材に実施例11と同様にバーコート#3で乾燥膜厚が1μmとなるように塗布した後、PMT150℃となるように乾燥させた。乾*

10点：異常なし

9点：測定した碁盤目のうち剥離した割合が10%以下。

8点： ” 20%以下。

7点： ” 30%以下。

6点： ” 40%以下。

5点： ” 50%以下。

4点： ” 60%以下。

3点： ” 70%以下。

2点： ” 80%以下。

1点： ” 90%以下。

0点 ” 90%より大。

【0043】c) 2次密着試験

試験板を沸水中に30分浸漬後、1次試験と同様の試験および評価を実施した。

【0044】以下の実施例および比較例において、濃度表現(g/l)は水性樹脂と水の合計量1リットル中に含有される各成分の量(g)を意味する。

実施例 1

純水に、ポリオレフィン系樹脂(「ハイテックS-7024」、東邦化学(株)製)を樹脂固形分濃度が20重量%になるように添加し、更にチオ尿素を5.0g/l、リン酸アンモニウムをリン酸イオン濃度が1.25g/lになるように溶かし、最後に水分散性シリカ(「スノーテックスN」、日産化学工業社製)を25g/l添加した後、ディスパーで30分間攪拌分散させ、pH8.0となるように調整して防錆コーティング剤を得た。得られた防錆コーティング剤を板温80℃となるように予め加熱した(塗装前加熱)市販の溶融亜鉛メッキ鋼板(Z-27、日本テストパネル社製、70×150×1.6mm)にバーコート#5で乾燥塗膜が2～3μmとなるように塗布し乾燥させた。溶融亜鉛メッキ鋼板は、スコッチブライトで表面を研磨した後、アルカリ脱脂剤(「サフクリーナー53」、日本ペイント社製)で脱脂、水洗、乾燥後に上記評価を行った。評価結果を表1に示

* 乾燥後、スーパーラック100(日本ペイント社製;アクリルメラミン塗料)を乾燥膜厚20μmとなるようにバーコートで塗布したの150℃で20分間乾燥させて上塗密着試験板を作製した。

【0042】b) 1次密着試験

碁盤目：碁盤目1mmのカットを入れた部分のテープ剥離性を評価し、それを下記の基準で10点満点で評価した。

エリクセン7mm：エリクセンで7mmまで押出加工した部分にテープを貼り、テープ剥離性を同様に評価した。

碁盤目+エリクセン7mm：碁盤目1mmのカットを入れた部分をエリクセンで7mmまで押出加工した部分にテープを貼り、テープ剥離性を同様に評価した。評価基準は下記のものとした。

す。

【0045】実施例 2

30 チオ尿素の添加濃度を5.0g/l、リン酸イオン添加濃度を0.1g/lとしたこと以外は、実施例1に準じて行った。評価結果を表1に示す。

【0046】実施例 3

チオ尿素の添加濃度を0.2g/l、リン酸イオン添加濃度を5.0g/lとしたこと以外は、実施例1に準じて行った。評価結果を表1に示す。

【0047】実施例 4～10

水性樹脂の種類、チオカルボニル基含有化合物の種類、およびこれらの濃度、更にリン酸イオンの濃度を表1に記載したように変えたこと以外は、実施例1に準じて行った。評価結果を表1に示す。

【0048】比較例 1

ポリオレフィン系樹脂「ハイテックS-7024」100重量部、「スノーテックスN」140重量部(固形分)およびクロム酸ストロンチウム5重量部を配合してなるクロメート含有タイプ樹脂系防錆剤を使用した以外は実施例1と同様に市販の溶融亜鉛メッキ鋼板を処理した。これを実施例1と同様に研磨、脱脂、水洗、乾燥したのち評価した。結果を表1に示す。

【0049】比較例 2～5

水性樹脂の種類、チオカルボニル基含有化合物の種類、* った。評価結果を表1に示す。
 およびこれらの濃度、更にリン酸イオンの濃度を表1に 【0050】
 記載したように変えたこと以外は、実施例1に準じて行* 【表1】

		防錆コーティング剤の組成				評価結果		
		水性樹脂種 (混合固形分比率)	チオカルボニル基含有化合物		リン酸イオン (g/l)	スノーテックスN (g/l)	耐SST性	耐湿性
			化合物名	(g/l)				
実 施 例	1	ポリオレフィン系樹脂	チオ尿素	5.0	1.25	25	10	10
	2	ポリオレフィン系樹脂	〃	50.0	0.1	25	10	9
	3	ポリオレフィン系樹脂	〃	0.2	5.0	25	9	10
	4	ポリオレフィン系樹脂/ ポリウレタン系樹脂(1/1)	〃	1.0	2.5	25	10	10
	5	アクリル系樹脂/ ポリウレタン系樹脂(1/1)	1,3-ジフェニル-2-チオ尿素	1.0	2.5	25	10	10
	6	エポキシ系樹脂	2,2'-ジフェニルチオ尿素	1.0	2.5	25	10	9
	7	ポリエステル樹脂/アクリル系樹脂 /ポリウレタン樹脂(1/1/1)	1,3-ジフェニル-2-チオ尿素	1.0	2.5	25	10	10
	8	ポリオレフィン系樹脂	チオ安息香酸	5.0	2.5	25	10	10
	9	ポリオレフィン系樹脂	チオ安息香酸	2.5	2.5	25	9	9
	10	ポリオレフィン系樹脂	チオ安息香酸	2.5	1.25	25	10	10
比 較 例	1	クロム含有タイプ樹脂系 防錆剤	—	—	—	140	6	5
	2	ポリオレフィン系樹脂	チオ尿素	0.1	1.25	25	6	6
	3	ポリオレフィン系樹脂	〃	70	10	25	—	—
	4	ポリオレフィン系樹脂	〃	2.5	0.05	25	5	6
	5	ポリオレフィン系樹脂	無添加	—	1.25	25	5	5

註)・比較例3は、ゲル化し評価不能であった。

・「スノーテックスN」：水分散性シリカ（日産化学工業社製）

・配合量の単位（g/l）は水性樹脂および水の合計1リットルに含有される量を意味する。

【0051】表1中の水性樹脂は次の市販品を使用し
た：

ポリオレフィン系樹脂：「ハイテックS-7024」
（東邦化学(株)製）

ただし、実施例10のみ「PC2200」（昭栄化学
(株)製）

ポリウレタン系樹脂：「ボンタイターHUX-320」
（旭電化(株)製）

アクリル系樹脂：「EM1220」（日本ペイント(株)
製）

エポキシ系樹脂：「ポリゾール8500」（昭和高分
子(株)製）

ポリエステル系樹脂：「ベスレジンA-124G」（高
松油脂(株)製）

【0052】実施例 11

純水に、ポリオレフィン系樹脂（「ハイテックS-7024」、東邦化学(株)製）とポリウレタン樹脂（「ボンタイターHUX-320」（旭電化(株)製））を樹脂固形分合計の濃度が20重量%になるように固形分で1：1（重量比）の割合で混合して添加し、更にチオ尿素を5.0g/l、リン酸アンモニウムをリン酸イオン濃度が2.5g/lとなるように溶かし、最後に水分散性シリカ（「スノーテックスN」、日産化学工業社製）を300g/l添加した後、ディスパーで30分間攪拌分散させ、pH8.0となるように調整して防錆コーティング剤を得た。得られた防錆コーティング剤を、1次防錆性

および上塗密着性について評価するため、上記評価方法のところで記載したようにして、市販の電気亜鉛メッキ鋼板（EP-MO、日本テストパネル社製、70×150×0.8mm）に塗布し乾燥させた。電気亜鉛メッキ鋼板は、アルカリ脱脂剤（「サーフクリーナー53」、日本ペイント社製）で脱脂、水洗、乾燥後に上記評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0053】実施例 12～33

実施例11において、チオカルボニル基含有化合物の種類および、リン酸イオンおよび水分散性シリカ「スノーテックスN」の添加量を表2および表3に記載のようにそれぞれ変えた以外は実施例11と同様にして防錆処理した電気亜鉛メッキ鋼板を得、同様にして防錆性および上塗密着性の評価を行った。評価結果を表2および表3に示した。

【0054】比較例 6

ポリオレフィン系樹脂「ハイテックS-7024」100重量部、「スノーテックスN」70重量部（固形分）およびクロム酸ストロンチウム5重量部を配合してなるクロム酸含有タイプ樹脂系防錆剤を使用した以外は実施例1と同様にして市販の電気亜鉛メッキ鋼板を処理した。これを実施例11と同様に研磨、脱脂、水洗、乾燥したのち評価した。結果を表3に示す。

【0055】比較例 7

乾燥時のクロム酸付着量が50mg/m²となるように反応型クロム酸処理液（「サーフジंक1000」；日

本ペイント(株)製)に60℃で10秒浸漬後ロールし
ぼりをし、70℃で20秒間乾燥させ評価した。結果を
表3に示した。

【0056】比較例 8

実施例11において、チオカルボニル基含有化合物を添*

* 加せず、且つ「スノーテックスN」の添加量を30g/
1に変えた以外は実施例11と同様にして評価した。結
果を表3に示した。

【0057】

【表2】

		防錆コーティング剤の組成					1次防錆性		上塗密着性					
		水性樹脂種 (混合固形分比率)	チオカルボニル基含有化合物		リン酸イオン (g/l)	スノーテックス -N (g/l)	耐SST性 ¹⁾		1次			2次		
			化合物名	(g/l)			平面部	E r 部	基礎	E r	基礎+E r	基礎	E r	基礎+E r
実施例	11	酢酸ビニル系樹脂/ ポリウレタン系樹脂(1/1)	チオ尿素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	12	"	1,3-ビス(2-チオ)尿素	5.0	1.25	300	10	9	10	10	10	10	10	10
	13	"	1,3-ビス(2-チオ)尿素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	14	"	ジブチルチオ尿素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	15	"	ソルビタールジチオカーバート	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	16	"	ソルビタールジスルフィド	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	17	"	ベンチレンチオラム チオチオキド	5.0	1.25	100	10	9	10	10	10	10	9	9
	18	"	ソルビタールジチオカーバート	5.0	1.25	100	10	9	10	10	10	9	9	9
	19	"	N-ビス(2-チオ)尿素 カルバミン酸亜鉛	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	20	" (1/9)	ソルビタールジスルフィド	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	21	" (9/1)	ベンチレンチオカルバミン酸 ビロリウム塩	5.0	2.5	300	9	9	10	10	10	9	9	9
	22	" (1/9)	ソルビタールジスルフィド	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	23	" (9/1)	ソルビタールジチオカーバート	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	24	" (1/1)	チオ尿素	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10
	25	" (1/9)	"	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10	10

1) 240時間

【0058】

※ ※ 【表3】

		防錆コーティング剤の組成				1次防錆性		上塗密着性							
		水性樹脂種 (混合固形分比率)	チオカルボニル基含有化合物		リン酸イオン (g/l)	スノーテックス -N (g/l)	耐SST性 ¹⁾		1次			2次			
			化合物名	(g/l)			平面部	Er部	密着	Er	密着+Er	密着	Er	密着+Er	
実 施 例	26	ポリウレタン系樹脂／ ポリウレタン系樹脂(9/1)	チオ尿素	5.0	1.25	50	9	9	10	10	10	10	10	10	
	27	" (1/1)	1,3-ジチオ-2-チオ尿素	5.0	2.5	500	10	10	10	10	10	10	10	10	
	28	ポリウレタン樹脂	ジブチルチオカルバミン酸亜鉛	5.0	2.5	25	10	9	10	10	10	9	10	10	
	29	"	ジブチルチオカルバミン酸 チオチオキド	5.0	2.5	25	10	9	10	10	10	9	10	10	
	30	"	イソプロパノールチオカルバミン酸亜鉛	5.0	2.5	25	10	10	10	10	10	9	9	10	
	31	"	エチレンジチオ尿素	5.0	2.5	25	10	10	10	10	10	9	10	10	
	32	"	ジブチルチオカルバミン酸	5.0	2.5	25	10	10	10	10	10	9	10	10	
	33	"	ソルビタールジスルフィド	5.0	2.5	25	10	10	10	10	10	9	9	10	
	比 較 例	8	チオカルボニル基含有化合物系 防錆剤	—	—	—	140	1	1	3	3	2	1	1	1
		7	反応型チオカルボニル基含有化合物系 防錆剤	—	—	—	—	6	3	4	5	3	4	4	5
8		ポリウレタン系樹脂／ ポリウレタン系樹脂(1/1)	チオ尿素	—	2.5	30	6	5	8	7	6	5	5	5	

1) 240時間

【0059】これらの結果から、本発明のチオカルボニル基含有化合物およびリン酸イオンを含有する防錆コーティング剤、また更にこれに水分散性シリカを配合した防錆コーティング剤、および防錆処理方法によれば、従来のクロメート系に比べ耐食性、防錆性が著しく向上することが明瞭である。

【0060】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るチオカルボニル基含有化合物系の防錆コーティング剤、防錆処理方法によれば、水性樹脂に毒性の少ないチオカルボニル基

含有化合物とリン酸イオン、またはこれに更に水分散性シリカを組み合わせ配合することにより、従来のクロメート含有水性樹脂系防錆剤よりも優れた防錆性を発揮する。従って、低公害かつ防錆能に優れたノンクロム防錆コーティング剤を提供することができる。また、本発明に係るチオカルボニル基含有化合物系防錆コーティング剤、また更にこれに水分散性シリカを配合した防錆コーティング剤をコーティングした防錆処理金属材は、上記同様の理由で防錆能に優れた皮膜が形成されているので、錆の発生を抑制することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.